

# 酸性橙 的催化铁内电解法脱色

刘剑平 周荣丰 高廷耀

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

**摘要** 对催化铁内电解法处理酸性橙 废水的脱色降解进行了研究, 考察了进水 pH 值、搅拌速率、进水浓度、铁铜比、支持电解质浓度、进水温度等因素对脱色降解的影响。通过实验确定了最优反应条件。结果表明水溶液中酸性橙 被有效地去除了 (>98%), 同时 COD 的去除率也较高 (>76%)。催化铁内电解法对酸性橙 的去除非常有效, 有较宽的 pH 值适应范围。

**关键词** 催化铁内电解 酸性橙 COD 降解

## Decolorization of orange by Fe - Cu Inner Electrolysis Method

Liu Jianping Zhou Rongfeng Gao Tingyao

(The National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai, 200092)

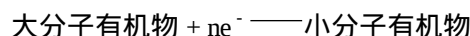
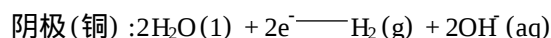
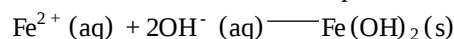
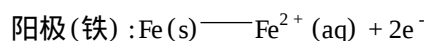
**Abstract** The decoloration of orange by Fe Cu Inner Electrolysis Method has been studied. In the Fe - Cu Inner Electrolysis of orange, the effects of initial pH, rate of stirring, concentration of dye, concentration of electrolyte, water temperature were tested. The optimum operating range for each of these variables was experimentally determined. The experimental results revealed that the color of orange in aqueous phase was effectively removed (>98%) and also the chemical oxygen demand (COD) reduced (>76%). The Fe - Cu Inner Electrolysis Method was found to be quite effective in removing of orange. This method can accommodate a widely pH range.

**Key words** Fe - Cu Inner Electrolysis orange COD degradation

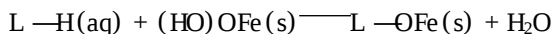
印染废水可能含有化学有毒物, 致癌物, 诱导有机突变物质等<sup>[1]</sup>, 它的处理方法主要有生物法、化学混凝、活性炭吸附、超滤、高级氧化、电解法等。这些方法反应速度慢, 处理时间长及运行和回用成本高是其共同缺点。铁屑/炭法即是其中一种处理技术, 它是利用铁炭在废水中组成腐蚀电池的原理处理废水。本研究利用金属催化剂——铜起阴极作用, 强化铁屑内电解阴极过程的能力来处理酸性橙 废水, 并考察了进水 pH 值、进水浓度和反应温度等因素对反应机理的影响。

铁铜内电解法的降解机理有铁直接还原、铜电极表面的还原、新生态 $[H]$ 的还原<sup>[2]</sup>、铁离子的配合聚沉作用及铁的氢氧化物的静电吸附作用等<sup>[1,3]</sup>。内电解方法的处理成本主要是阳极材料的消耗。电极

反应为:



不溶性的铁的氢氧化物也可以通过表面配合和静电吸附去除污染物, 配合作用是污染物作为配合体与铁的氢氧化物的配合<sup>[1]</sup>, 具体可表示为:



静电吸附是铁的氢氧化物颗粒带有明显的正负电荷, 它能够吸附去除带有相反电荷的污染物<sup>[1,3]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器

收稿日期: 2004 - 05 - 24

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 863 计划研究课题“高级催化还原技术与设备”, 编号 2002AA601270

作者简介: 刘剑平 (1972 ~), 男, 硕士, 主要从事水中难降解污染物的研究。

721 紫外—可见分光光度计, 756MC 紫外—可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), HYG—A 摇瓶柜(太仓市实验设备厂), 便携式 pH 笔, 具塞广口瓶, COD 测定仪: HACH 比色法, COD 测定仪(美国 HACH 公司)。

## 1.2 实验材料和试剂

铸铁屑取自同济大学机械厂, 除油后用蒸馏水洗净备用; 铜件为市售薄片, 剪成细条形备用。实验用水均为自来水配制, 所用药品均为 AR 级。采用印染厂常用的、具代表性的偶氮染料酸性橙。

## 1.3 实验方法

将铁屑和铜片按一定比例(除考察铁铜比对降解的影响外, 其余实验的铁铜比都是 6:1, 总质量为 140 g) 混合均匀后, 置于 500 mL 广口试剂瓶中, 倒入 250 mL 待处理的废水, 密闭恒温震荡(除考察搅拌速率影响外, 其余振荡速率均为 140 r/min) 反应一定时间(除测定温度影响之外, 其余均为恒温 25℃), 取样过滤稀释后进行吸光度的测定(在 484 nm), 同时将脱色后的染料上清液进行紫外—可见光光谱扫描, 从峰值的变化鉴别物质结构的变化, 酸性橙 的标准工作曲线为  $A = 0.0247C + 0.0346$ ,  $r = 0.9996$ 。按下式计算脱色率和染料降解率。

$$\text{脱色率} = (1 - \frac{nA_1}{mA_0}) \times 100\%$$

$$\text{染料降解率} = \frac{\text{原染料浓度} - \text{处理后染料浓度}}{\text{原染料浓度}} \times 100\%$$

式中  $A_1$  为脱色后脱色液稀释  $n$  倍后的吸光度;  $A_0$  为脱色前脱色液稀释  $m$  倍后的吸光度。

## 2 结果和讨论

铁内电解方法处理酸性橙 废水的机理非常复杂。酸性橙 的脱色过程可能有静电吸附和网捕作用, 同时酸性橙 也可能和铁的氢氧化物形成复杂的离子键。酸性橙 脱色的另外一个机理是还原作用<sup>[4~6]</sup>。还原前后的分光光度计扫描见图 2, 酸性橙

在 484 nm 处的吸收峰几乎完全消失, 这是由于偶氮键的断裂。而紫外区的特性吸收峰从 206 nm 和 228 nm 移动到 210 nm 和 246 nm, 这是由于随着反应的进行芳香胺产物的生成而发生了移动(如图 2B 所示), 由于氨基是一个助色基团, 它使得吸收峰红移<sup>[6]</sup>。从扫描图也可看出, 苯环和萘环的破坏不太明显, 具体过程见下图 1。

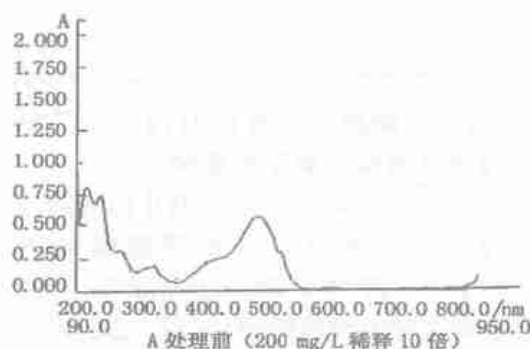
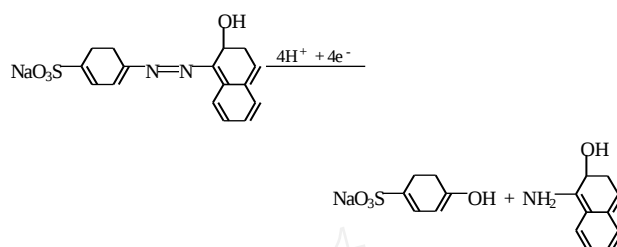


图 1 酸性橙工工的还原脱色过程

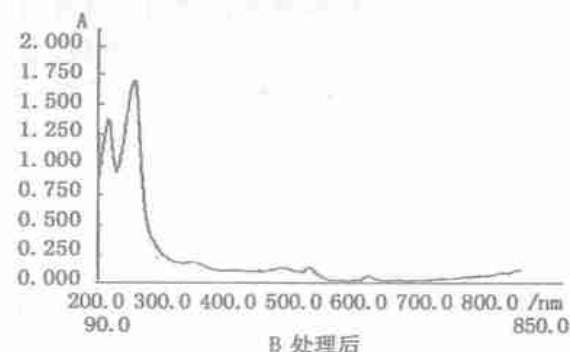
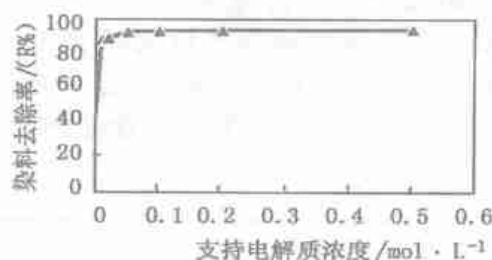


图 2 酸性橙 处理前后的分光光度计扫描图

### 2.1 电解质浓度对染料去除的影响

如图 3 所示, 酸性橙 去除率随支持电解质 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 浓度的增加而明显增加。



反应 0.5 h,  $C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25℃, 140 r/min, pH = 7.0

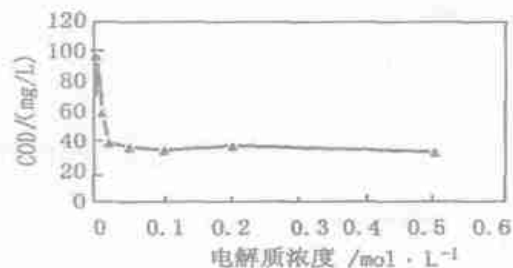
图 3 电解质浓度对染料去除的影响

电解质浓度的增加实际上造成 Fe—Cu 组成的微电池电导率的增加, 使铁的氧化速率加快, 进而还原和吸附配合作用速率也相应地加快。

### 2.2 电解质浓度对 COD 的影响

如图 4 所示, COD 的量随着电解质浓度的增加而

减少,原因如上所述。

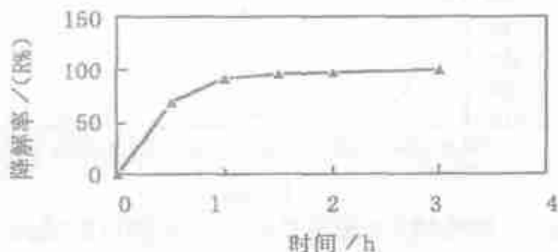


反应 0.5 h,  $C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 7.0

图 4 电解质浓度对 COD 的影响

### 2.3 反应时间对染料降解率的影响

如图 5 所示,反应时间对酸性橙 的降解率影响显著,在前 0.5 h 内酸性橙 的降解率就达到了 68%,而后的 2.5 h 降解率慢。这可能是因为,Fe—Cu 微电池电解法对染料的降解(去除)过程可分为两个阶段:吸附混凝阶段和还原阶段。在吸附混凝阶段,主要是污水中的酸性橙 转移到铁屑表面上以及和铁离子及铁的氢氧化物上。在还原阶段,主要是转移到铁屑上的和在铜表面的染料发生还原。吸附混凝阶段很短,而还原阶段较长。

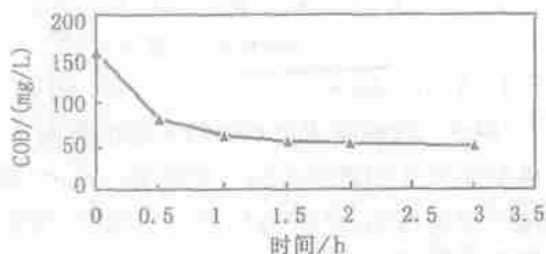


$C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 7.0

图 5 反应时间对染料降解率的影响

### 2.4 反应时间对 COD 的影响

如图 6 所示,同样地反应时间对 COD 的影响也比较显著,不同的是 COD 在降到一定程度以后稳定维持在 50 mg/L 左右,这主要是因为还原产生的芳香胺类物质不能被进一步降解。

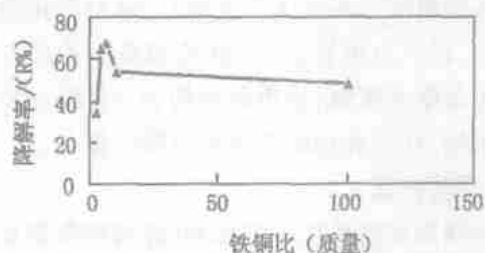


$C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 7.0

图 6 反应时间对 COD 的影响

### 2.5 不同铁铜比对酸性橙 降解率的影响

如图 7 所示,铁铜比对酸性橙 降解率有一定的影响,铜的量太少,形成不了足够的有效微电池,而铸铁屑含量多时尽管在酸性条件下可以取得不错的效果,但是在碱性条件下效果不好<sup>[7]</sup>。可以看出铁铜法比铁炭法有更宽的 pH 值适应范围。

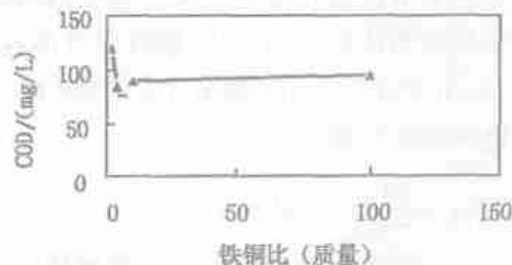


$C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 9.0, 铁总量为 120 g, 反应溶液为 250 mL, 反应 0.5 h

图 7 不同铁铜比对酸性橙 降解率的影响

### 2.6 不同铁铜比对 COD 的影响

如图 8 所示, COD 的去除也是和铁铜比有一定的关系,具体原因如上所述。

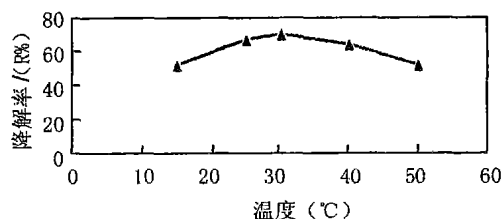


$C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 9.0, 铁总量为 120 g, 反应溶液为 250 mL, 反应 0.5 h

图 8 不同铁铜比对 COD 的影响

### 2.7 反应温度对酸性橙 降解率的影响

如图 9 所示,随着温度升高到 30 酸性橙 的降解率增加,原因可能是流动性和碰撞的增加使得分子及离子更容易配合沉淀和被还原。但是在更高的温度下(> 30)去除率却有所下降,原因可能是沉淀物的溶解性在温度高时增加。

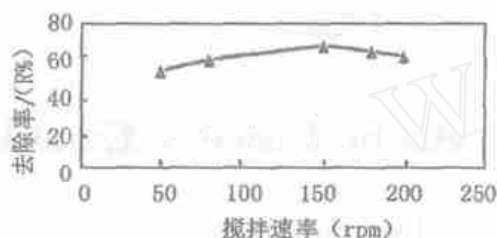


$C_0$ : 200 mg/L,  $t$ : 25, 140 r/min, pH = 7.0, 反应 0.5 h

图 9 反应温度对酸性橙 降解率的影响

## 2.8 搅拌速率对酸性橙 降解率的影响

如图 10 所示,当搅拌速率从 0 r/min 增加到 150 r/min 时,0.5 h 内酸性橙 的降解率从 54.2 % 提高到 68.3 %。这时染料容易形成大分子团并且互相粘在一起,沉淀变得更容易。但是随着搅拌速率的进一步增加,大分子团分解,吸附在它上面的染料分子解吸,染料的降解率下降。

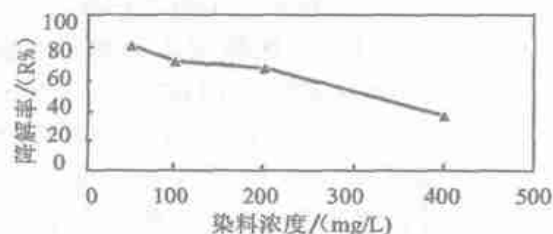


$C_0: 200 \text{ mg/L}$ ,  $t: 25$ ,  $140 \text{ r/min}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , 反应 0.5 h

图 10 搅拌速率对酸性橙 降解率的影响

## 2.9 反应起始浓度对酸性橙 降解率的影响

当反应起始浓度从 100 mg/L 增加到 200 mg/L 时,酸性橙 的去除率下降的不太明显,从 200 mg/L 到 400 mg/L 时,下降比较快。如图 11 所示。原因可能是缺少足够的铁泥来吸附染料。

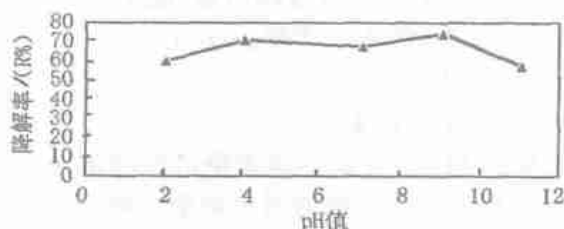


$t: 25$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , 反应 0.5 h,  $140 \text{ r/min}$

图 11 反应起始浓度对酸性橙 降解率的影响

## 2.10 反应起始 pH 值对酸性橙 降解率的影响

对铁内电解反应来说, pH 值是一个重要的影响因素。如图 12 所示,酸性橙 去除率在弱酸性和弱碱性最高。



$t: 25$ ,  $C_0: 200 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , 反应 0.5 h,  $140 \text{ r/min}$

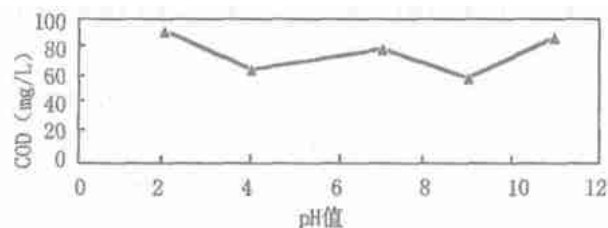
图 12 反应起始 pH 值对酸性橙 降解率的影响

当 pH 值增加到强碱性时,铁的氢氧化物的量增加,随后一部分的  $\text{OH}^-$  可能在阳极被氧化,这个过程

阻止了形成相同数量的铁离子,所以染料的去除率有所下降。在强酸性条件下,  $\text{H}^+$  被还原成  $\text{H}_2$ ,这个过程可能造成相同比例的  $\text{OH}^-$  的无法生成,所以在强酸性条件下染料的降解率也有所下降<sup>[4]</sup>。

## 2.11 反应起始 pH 值对 COD 的影响

取反应后溶液的上清液测其 COD,如图 13 所示。与上面的 3.10 所述结论基本一致,显然在强酸性和强碱性条件下铁泥不能有效的生成,所以吸附作用没起到太大的作用。COD 的去除也是在弱酸性和弱碱性条件下最高。



$t: 25$ ,  $C_0: 200 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , 反应 0.5 h,  $140 \text{ r/min}$

图 13 反应起始 pH 值对 COD 的影响

## 3 结 论

(1) Fe—Cu 微电池电解法对酸性橙 具有较好的降解能力。降解过程可分为吸附混凝阶段和还原阶段。紫外吸收光谱曲线显示酸性橙 被还原为芳香胺。

(2) 进水 pH 值对反应影响显著,降解率依次为:弱碱性 > 弱酸性 > 中性 > 强碱性 > 强酸性,这主要是由反应机理决定的。

(3) 进水浓度对反应速率影响显著,在酸性橙 实验浓度范围内,浓度越高染料降解率和 COD 去除率越小。

(4) 反应温度在 25 ~ 35 之间酸性橙 降解较好,太高或者太低的温度不利于降解。

(5) 搅拌速率和铁铜比对酸性橙 的降解都有一定的影响,降解率在搅拌速率为 150 r/min,铁铜比为 6:1 时较高。

## 参考文献

- [1] A. Willcock, H. Brewster, W. Tincer. American Dye Stuff Reporter (1992) 15 ~ 22
- [2] 徐文英,周荣丰. 上海环境科学, 2003, 22(6): 402 ~ 405
- [3] 张林生,蒋岚岚. 东南大学学报, 2000, 30(4): 72 ~ 76
- [4] N. Daneshavar, H. Ashassi-Sorkhabi. Separation and Purification Technology 2003, 31(5): 153 ~ 162
- [5] Wu Feng, Deng Nansheng. Chemosphere. 2000, 41: 1 233 ~ 1 238
- [6] Jiasheng Cao, Liping Wei. Pergamon 1998, 38(3): 565 ~ 571
- [7] 何德云,王云燕. 中南工业大学学报, 2003, 34(1): 28 ~ 31